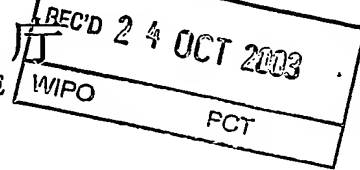


PCT/JP 03/12618
Rec'd PCT/PTO 15 APR 2003
01.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 1 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 0 0 4 4 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 0 0 4 4 6]

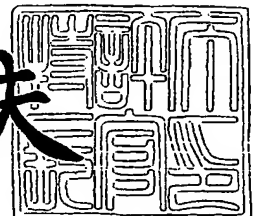
出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 7 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 11H140338

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07D233/02

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社
研究開発センター（川崎）

【氏名】 鎌田 博稔

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社
研究開発センター（川崎）

【氏名】 溝 達寛

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社
研究開発センター（川崎）

【氏名】 大西 美奈

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100118740

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号

【弁理士】

【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102656

【プルーフの要否】 要

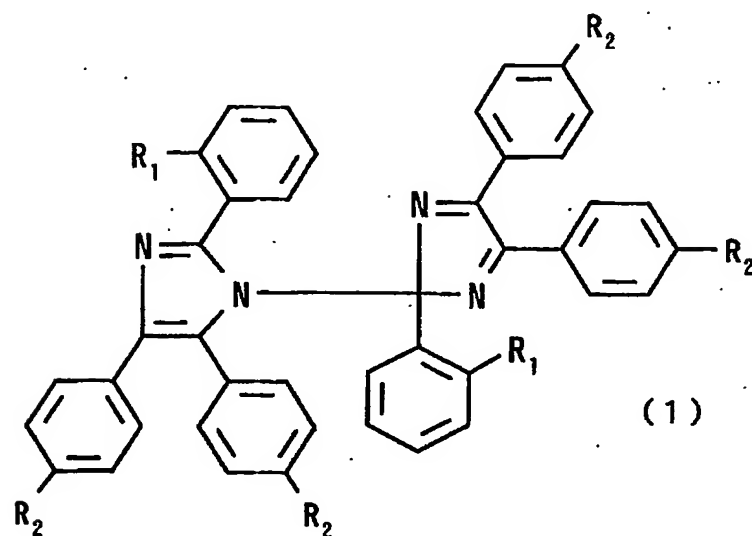
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ヘキサアリールビイミダゾール化合物およびそれを含む光重合開始剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) で表されるヘキサアリールビイミダゾール化合物。

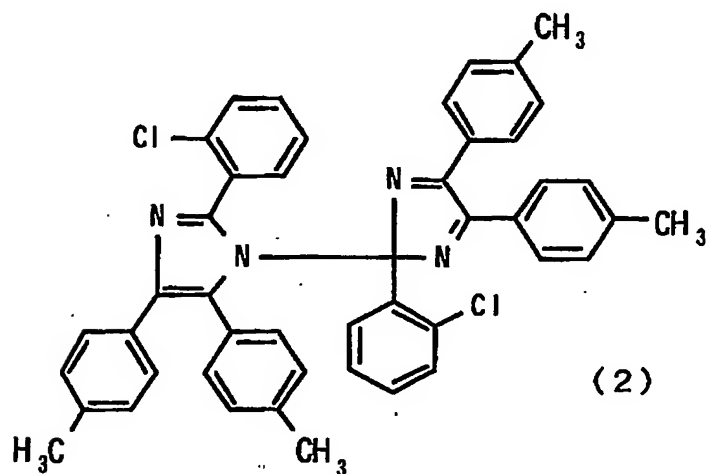
【化 1】



(式 (1) 中、 R_1 はハロゲン原子を表し、 R_2 は置換基を有しても良い炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。)

【請求項 2】 式 (2) で表されるヘキサアリールビイミダゾール化合物。

【化 2】



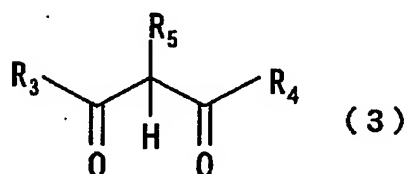
【請求項 3】 光ラジカル発生剤として使用することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のヘキサアリアルビイミダゾール化合物の使用方法。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 のいずれか一つに記載のヘキサアリアルビイミダゾール化合物を含有する光重合開始剤組成物。

【請求項 5】 ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物およびケトクマリン系化合物からなる群から選択される 1 種以上の化合物を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の光重合開始剤組成物。

【請求項 6】 前記ヘキサアリアルビイミダゾール化合物の水素供与体として、チオール化合物および／または式 (3) で表されるジカルボニル化合物を含有することを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の光重合開始剤組成物。

【化 3】



(式 (3) 中、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリーロキシ基または重合性不飽和基もしくは高分子化合物残基を有する有機基を表し、 R_3 と R_4 は相互に結合して環を形成してもよい。 R_5 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアリール基を表す。)

【請求項 7】 少なくとも以下に示す (A) および (B) 成分を含有することを特徴とする光重合性組成物。

(A) 請求項 4 ～ 6 のいずれか一つに記載の光重合開始剤組成物

(B) エチレン性不飽和基を有する化合物

【請求項 8】 少なくとも以下に示す (A) および (B) 成分を含有することを特徴とするカラーフィルタ用光重合性組成物。

(A) 請求項 4 ～ 6 のいずれか一つに記載の光重合開始剤組成物

(B) エチレン性不飽和基を有する化合物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なヘキサアリアルビイミダゾール化合物に関する。詳しくは、各種のレジストとして使用される光重合性組成物に含まれる光ラジカル発生剤として有用であり、その熱分解物が低昇華性であることを特徴とするヘキサアリアルビイミダゾール化合物およびかかる光ラジカル発生剤を含む光重合開始剤組成物、並びにそれを用いた光重合性組成物に関するものである。本発明の光重合性組成物は、各種のレジストやカラー液晶表示素子、カメラ等に使用されるカラーフィルタとして好適に使用される光重合性組成物である。

【0002】

【従来の技術】

光重合性組成物（感光性組成物）は各種レジスト（フォトレジスト、ソルダレジスト、エッチングレジスト等）をはじめ、様々な分野で広く利用されている。

【0003】

特に近年、カラー液晶ディスプレイ、カラービデオカメラなどに使用されるカラーフィルタには、高感度、経時安定性、高解像性、耐熱・耐光性などの高い諸性能を満たすカラーフィルタレジストとしての光重合性組成物が求められる。

【0004】

カラーフィルタは、通常、ガラス等の透明な基板の表面に黒色のマトリックスを形成し、続いて、赤、緑、青等の3種以上の異なる色相のストライプ状またはモザイク状等のパターンを数ミクロンの精度で形成することにより製造される。

【0005】

カラーフィルタの代表的な製造方法の一つに、感光性組成物中に顔料を分散した着色組成物を用いる顔料分散法がある。顔料分散法は、カラーフィルタ画素の位置、膜厚等の精度が高く、耐光性・耐熱性等の耐久性に優れ、ピンホール等の欠陥が少ないため、広く採用されている。

【0006】

この顔料分散法は、顔料を含む感光性組成物を基板上に塗布し、フォトリソグラフィーを利用して所定のパターン形状に各色の着色層を形成するものである。すなわち、一つのフィルタ色の感光性組成物をガラス等の透明基板上に塗布し、パターン露光を行い、未露光部分を溶剤またはアルカリ水溶液で現像除去して1色目のパターン形成を行う。次いで同様の操作を全フィルタ色について順次繰り返すことにより、カラーフィルタを製造するというものである。なお、該感光性組成物は、カラーフィルタとしての物性および材料の豊富さから、ネガ型のものが主流であり、また、現像は環境問題から有機溶剤はほとんど用いられなくなり、アルカリ水溶液を用いたアルカリ現像が主流となっている。

【0007】

この製造工程においては、一般に、現像工程後にベイキング（ポストバーク）作業が行われる。すなわち、現像処理後の、パターンが形成された硬化感光層（着色層、画素層またはレジスト層ともいう。）を有する透明基板を、例えば160～250℃程度で約10～120分の加熱（ベイキング）を施すのである。このポストバークにより、着色層に化学的および物理的な耐久性が付与される。

【0008】

しかしながら、従来からレジストに使用されている感光性組成物は、現像後、ポストバークしたときにしばしば昇華物が発生し、それが排気ダクト等に付着し、さらに付着した昇華物がレジスト層上に降りかかるなどのトラブルを引き起こす場合がある。したがって、ベイキング工程においても昇華物の発生しにくい感光性組成物の開発が望まれており、特に高感度で低昇華性の光重合開始剤を用いた感光性組成物の開発が求められている。

【0009】

ヘキサアリアルビイミダゾール系化合物を感光性組成物の光重合開始剤組成物の成分として用いることはすでに知られて（特許文献1）おり、例えば後述の式（4）で表される2, 2'-ビス（2-クロロフェニル）-4, 4'-5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール（HABI）等を光重合開始剤組成物の成分として用いたカラーフィルタ用感光性組成物が特開平6-75372号公報（特許文献2）、特開2000-249822号公報（特許文献3）に開

示されている。しかしながら、これらの文献にはポストバーク時の昇華物の問題についての課題認識はなく、当然その問題を解決する事のできる本発明の置換基を有するヘキサアリアルビイミダゾール化合物についての示唆もない。

【0010】

【特許文献1】

特公昭45-37277号公報

【特許文献2】

特開平06-075373号公報

【特許文献3】

特開2000-249822号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高感度で低昇華性の光ラジカル発生剤、およびそれを用いた光重合開始剤組成物、並びにベイクング工程においても昇華物が発生しにくい、特にカラーフィルタに好適な光重合性組成物を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、ポストバーク時に排気ダクトに付着する昇華物が感光性組成物中の光重合開始剤組成物に含まれる光重合開始剤として使用されているヘキサアリアルビイミダゾール系化合物の熱分解物の結晶であることを突き止め、特定の構造を有する新規なヘキサアリアルビイミダゾール化合物を光ラジカル発生剤として用いた光重合開始剤組成物およびそれを含む光重合性組成物が、上記課題を解決しうることを見だし、本発明に到達した。

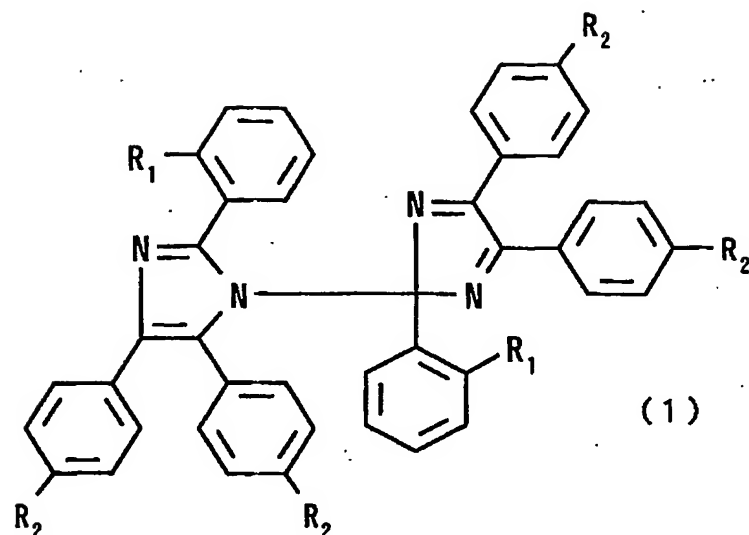
【0013】

すなわち本発明は、以下に示す〔1〕～〔8〕のヘキサアリアルビイミダゾール化合物、それからなる光ラジカル発生剤、それを用いた光重合開始剤組成物、およびそれを含む光重合性組成物を提供する。

【0014】

[1] 式(1)で表されるヘキサアリールビイミダゾール化合物。

【化4】

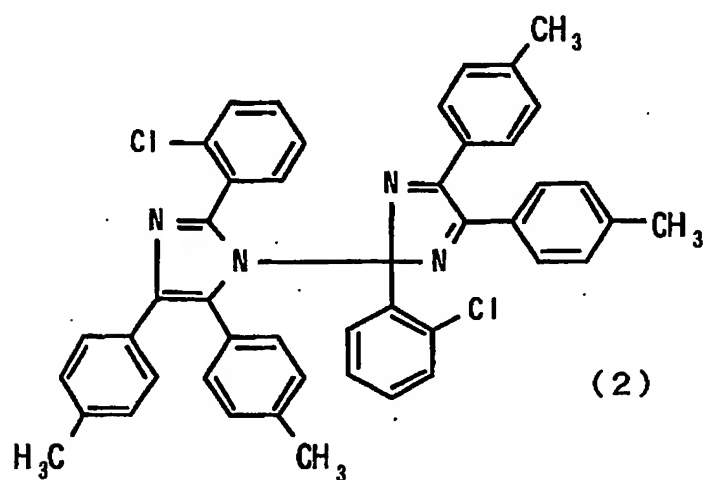


(式(1)中、 R_1 はハロゲン原子を表し、 R_2 は置換基を有しても良い炭素数1～4のアルキル基を表す。)

【0015】

[2] 式(2)で表されるヘキサアリールビイミダゾール化合物。

【化5】



【0016】

[3] 光ラジカル発生剤として使用することを特徴とする、[1]または[2]

】に記載のヘキサアリアルビイミダゾール化合物の使用方法。

【0017】

〔4〕 〔1〕 または〔2〕 のいずれか一つに記載のヘキサアリアルビイミダゾール化合物を含有する光重合開始剤組成物。

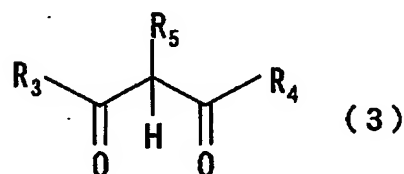
【0018】

〔5〕 ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物およびケトクマリン系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物を含有することを特徴とする〔4〕に記載の光重合開始剤組成物。

【0019】

〔6〕 前記ヘキサアリアルビイミダゾール化合物の水素供与体として、チオール化合物および／または式（3）で表されるジカルボニル化合物を含有することを特徴とする〔4〕または〔5〕に記載の光重合開始剤組成物。

【化6】



（式（3）中、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアララルキル基、置換基を有してもよいアリアル基、置換基を有してもよいアリーロキシ基または重合性不飽和基もしくは高分子化合物残基を有する有機基を表し、 R_3 と R_4 は相互に結合して環を形成してもよい。 R_5 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアララルキル基または置換基を有してもよいアリアル基を表す。）

【0020】

〔7〕 少なくとも以下に示す（A）および（B）成分を含有することを特徴とする光重合性組成物。

（A）〔4〕～〔6〕のいずれか一つに記載の光重合開始剤組成物

（B）エチレン性不飽和基を有する化合物

【0021】

[8] 少なくとも以下に示す (A) および (B) 成分を含有することを特徴とするカラーフィルタ用光重合性組成物。

(A) [4] ~ [6] のいずれか一つに記載の光重合開始剤組成物

(B) エチレン性不飽和基を有する化合物

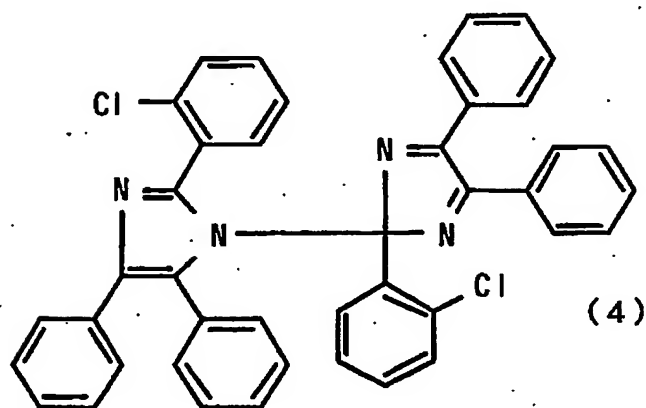
【0022】

【発明の実施の形態】

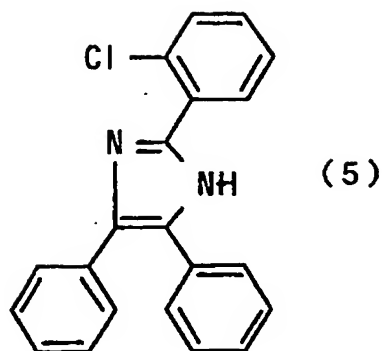
感光性組成物の光重合開始剤組成物の成分として従来から用いられているヘキサアリールビイミダゾール系化合物である 2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4'-5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール (式 (4)、HABI と略す。) は、ポストバーク時に熱分解して下記式 (5) で表される化合物となる。この化合物は昇華性が高く、排気ダクトに結晶が付着しやすい。

【0023】

【化7】



【化8】



【0024】

これに対し、本発明の式(1)で表されるヘキサアリールビイミダゾール化合物は、本発明においてはじめて見いだされたものである。この式(1)で表される化合物は、HABIとは異なりその熱分解物は低昇華性であり、ポストバーク時に排気ダクト上で結晶化しにくいという特長を有している。本発明では、この新規ヘキサアリールビイミダゾール化合物を光ラジカル発生剤として感光性組成物に用いることにより、ポストバーク時に排気ダクトに結晶が付着せず、かかる結晶が引き起こすトラブルが防止できることをはじめて見いだしたものである。

【0025】

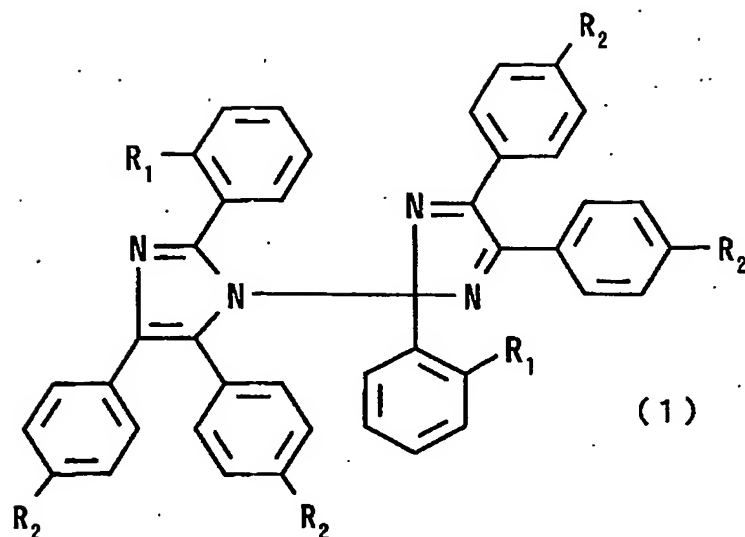
以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

1. ヘキサアリールビイミダゾール化合物

本発明のヘキサアリールビイミダゾール化合物は、下記式(1)で表される。

【0026】

【化9】



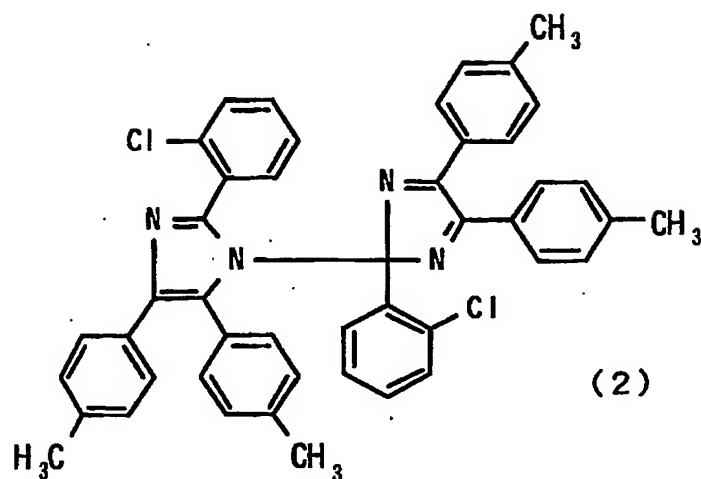
(式(1)中、 R_1 はハロゲン原子を表し、 R_2 は置換基を有しても良い炭素数1～4のアルキル基を表す。)

式(1)中、 R_1 のハロゲン原子としては塩素原子が好ましい。 R_2 は炭素数1～4の置換基を有しても良いアルキル基を表し、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましく、メチル基がさらに好ましい。ここでの置換基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などが挙げられる。

上記式(1)で表されるヘキサアリールビイミダゾール化合物のうち、特に好ましい物として、下記式(2)で表される2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4'-5, 5'-テトラキス(4-メチルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール(MHABIと略す。)が挙げられる。

【0027】

【化10】



かかる本発明のヘキサアリアルビイミダゾール化合物は、高感度なカラーフィルタ用感光性組成物（光重合性組成物）等の光ラジカル発生剤として好適に用いることができる。

【0028】

2. 光重合開始剤組成物

2-（1）ヘキサアリアルビイミダゾール化合物

本発明の光重合開始剤組成物は、上記式（1）で表されるヘキサアリアルビイミダゾール化合物を含有することを特徴とする。光重合開始剤組成物中の上記ヘキサアリアルビイミダゾール化合物の配合割合は特に限定されないが、好ましくは20～60質量%、より好ましくは30～50質量%である。上記ヘキサアリアルビイミダゾール化合物の割合が少なすぎると、ラジカル発生量が少なくなるため、光感度が悪くなったり、光重合性組成物の硬化が不十分になる場合がある。逆に多すぎると増感剤や水素供与体の添加量が少なくなるため、かえって光感度が低下するので好ましくない。

【0029】

本発明の光重合開始剤組成物には、上述した特定のヘキサアリアルビイミダゾール化合物が必須成分として含まれていれば、光重合開始剤組成物に通常用いられる他の成分（例えば水素供与体、増感剤、他の光重合開始剤など）も特に制限はなく使用できる。ただし、これらの成分は全体として光重合開始剤の機能を果

たすように組み合わせればよいが、以下に示す化合物を含有させることが好ましい。

【0030】

2-(2) ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、およびケトクマリン系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物

本発明の光重合開始剤組成物には、より感度をあげるためにはベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、およびケトクマリン系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物を増感剤として用いることが好ましい。

【0031】

ベンゾフェノン系化合物の例としてはベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが挙げられる。

【0032】

チオキサントン系化合物の例としてはチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンが挙げられる。

【0033】

ケトクマリン系化合物の例としては3-アセチルクマリン、3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン、3-ベンゾイルクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシクマリン)が挙げられる。

【0034】

光重合開始剤組成物中の上記増感剤の配合割合は特に限定されないが、好ましくは、光重合開始剤組成物の総量中、5～40質量%、より好ましくは10～30質量%である。これらの配合割合が少なすぎると感度が低下し、多すぎるとレジスト下層部まで十分な光が到達しなくなり、その部分の硬化が不十分になるの

で好ましくない。

【0035】

2-(3) チオール化合物および／またはカルボニル化合物

本発明の光重合開始剤組成物には、上記ヘキサアリアルビイミダゾール化合物の水素供与体として、チオール化合物および／またはカルボニル化合物を使用することができる。

【0036】

①チオール化合物

本発明で用いられるチオール化合物としては、分子内にチオール基を有する化合物であれば特に限定されず、従来から光重合開始剤組成物に用いられているもののなかから任意に選択して用いることができる。

【0037】

そのようなチオール化合物としては、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メトキシベンゾチアゾール、5-メチル-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、5-メルカプト-1-メチルテトラゾール、3-メルカプト-4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-1-メチルイミダゾール、2-メルカプトチアゾリン、オクタンチオール、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1,4-ジメチルメルカプトベンゼン、1,4-ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ブタンジオールビス(メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールビス(メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトアセテート)などが挙げられる。

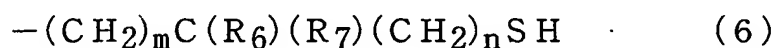
【0038】

しかし光重合性組成物の保存安定性の観点から本発明のチオール化合物として

特に好ましくは、チオール基の α 位および/または β 位の炭素で分岐した構造を有するチオール化合物、あるいはチオール基の α 位および/または β 位の炭素が水素以外の原子 3 つ以上と結合している、いわゆる枝分かれした構造を有するチオール化合物、例えば、チオール基に対して α 位および/または β 位の主鎖以外の置換基の少なくとも一つがアルキル基であるチオール化合物が挙げられる。ここで、主鎖とは、チオール基を含む水素以外の原子で構成される最も長鎖の構造を表す。

【0039】

その中で特に、チオール基含有構造部が下記式 (6) で表されるチオール化合物が好ましい。



(式 (3) 中、 R_6 および R_7 は各々独立して水素原子またはアルキル基を表すが、 R_6 、 R_7 が同時に水素原子になることはない。 m は 0 ~ 2 の整数、 n は 0 または 1 の整数を表す。)

ここで、前記アルキル基 (式 (3) においては、 R_6 または R_7) は、炭素数 1 ~ 3 の直鎖または分岐のアルキル基であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i s o -プロピル基等が挙げられ、より好ましくはメチル基またはエチル基である。

【0040】

本発明で用いられるチオール化合物は、光感度を高める点でメルカプト基を 2 個以上有している多官能チオール化合物がより好ましく、光感度と感光性組成物の保存安定性を両立させるために、本発明の式 (6) の構造を有する多官能チオール化合物が特に好ましい。具体的には以下のような化合物をあげることができる。

【0041】

炭化水素ジチオールとして、2、5-ヘキサンジチオール、2，9-デカンジチオール、1，4-ビス (1-メルカプトエチル) ベンゼン等を例示することができる。

【0042】

また、エステル結合構造を含む化合物として、フタル酸ビス（1-メルカプトエチルエステル）、フタル酸ビス（2-メルカプトプロピルエステル）、フタル酸ビス（3-メルカプトブチルエステル）、フタル酸ビス（3-メルカプトイソブチルエステル）、エチレングリコールビス（3-メルカプトブチレート）、ジエチレングリコールビス（3-メルカプトブチレート）、プロピレングリコールビス（3-メルカプトブチレート）、1, 4-ブタンジオールビス（3-メルカプトブチレート）、1, 3-ブタンジオールビス（3-メルカプトブチレート）、1, 2-ブタンジオールビス（3-メルカプトブチレート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトブチレート）、エチレングリコールビス（2-メルカプトイソブチレート）、ジエチレングリコールビス（2-メルカプトイソブチレート）、プロピレングリコールビス（2-メルカプトイソブチレート）、1, 4-ブタンジオールビス（2-メルカプトイソブチレート）、トリメチロールプロパントリス（2-メルカプトイソブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（2-メルカプトイソブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（2-メルカプトイソブチレート）、エチレングリコールビス（3-メルカプトイソブチレート）、ジエチレングリコールビス（3-メルカプトイソブチレート）、プロピレングリコールビス（3-メルカプトイソブチレート）、1, 4-ブタンジオールビス（3-メルカプトイソブチレート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトイソブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトイソブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトイソブチレート）があげられる。

【0043】

これらのチオール化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0044】

上記チオール化合物を使用する場合、光重合開始剤組成物中の該チオール化合

物の配合割合は特に限定されないが、光重合開始剤組成物総量に対して好ましくは20～70質量%、より好ましくは30～60質量%である。チオール化合物の割合が少なすぎると、レジストの表面硬化性が低下し、多すぎるとメルカプト基の連鎖移動のため、硬化物の架橋度が逆に低下する場合がある。

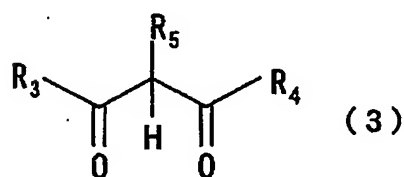
【0045】

②カルボニル化合物

本発明で水素供与体として用いられるカルボニル化合物としては、下記式(3)で表されるものが好ましい。

【0046】

【化11】



(式(3)中、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアラール基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリーロキシ基、または重合性不飽和基もしくは高分子化合物残基を有する有機基を表し、 R_3 と R_4 は相互に結合して環を形成してもよい。 R_5 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラール基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。)

式(3)の R_3 、 R_4 におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6の直鎖状、分岐状のものが挙げられる。具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基が例示される。これらはさらにアルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0047】

式(3)の R_3 、 R_4 におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～8

、より好ましくは炭素数 1～6 の直鎖状、分岐状のものが挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチロキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、*n*-オクチロキシ基、2-エチルヘキシロキシ基が例示される。これらはさらにアルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0048】

式 (3) の R_3 、 R_4 におけるアミノ基としてはその水素原子がアルキル基、アラルキル基、アリール基等の炭化水素基で置換されたものでもよい。アミノ基の水素原子に置換しうるアルキル基としては、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数 1～4 のものが挙げられる。また、脂環式炭化水素基でも良く、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基が挙げられる。

【0049】

アミノ基の水素原子に置換しうるアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。アミノ基の水素原子に置換しうるアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、アニシル基、ナフチル基が挙げられる。また、環中に窒素原子を含む複素環系のアミノ基であってもよく、そのようなアミノ基としては、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基が挙げられる。

【0050】

式 (3) の R_3 、 R_4 におけるアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が挙げられる。これらはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0051】

式 (3) の R_3 、 R_4 におけるアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、アニシル基、ナフチル基等が挙げられる。アリーロキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基が挙げられる。これらはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0052】

式(3)の R_3 、 R_4 における重合性不飽和基を有する有機基としては、ビニル基、ビニリデン基、アクリロイル基、メタクリロイル基等を含む有機基が挙げられる。

【0053】

式(3)の R_3 、 R_4 における高分子化合物残基を有する有機基とは重合または重縮合により種々の繰り返し単位が結合した高分子化合物基を有するものである。例えば、上述した重合性不飽和基を有する有機基が、該重合性不飽和基において重合し高分子化合物を形成したものが挙げられる。別の言い方をすれば、式(3)の R_3 、 R_4 の化合物が共重合された高分子物質であってもよいといえる。

【0054】

具体的には1, 3位にカルボニル基を有するモノマーであるメタクリル酸2-アセトアセトキシエチル、アクリル酸2-アセトアセトキシエチル、クロトン酸2-アセトアセトキシエチル等とメタクリル酸、メタクリル酸メチル等の不飽和基を有するモノマーとの共重合体が挙げられる。高分子化合物残基の重量平均分子量は特に限定されないが、好ましくは1,000~1,000,000である。

【0055】

また、式(3)の R_3 、 R_4 は結合して環状構造を有しても良く、その場合5~7員環の構造を有する化合物が好ましい。

【0056】

式(3)における R_5 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。

アルキル基としては、好ましくは炭素数1~8、より好ましくは炭素数1~4の直鎖状、または分岐状のものが挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基等が

例示される。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基が例示される。これらはさらにアルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、アニシル基、ナフチル基等が挙げられる。これらはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0057】

式(3)の化合物としてはマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ-*n*-プロピル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジ-*n*-ブチル、マロン酸ジイソブチル、マロン酸ジ-*n*-ヘキシル、マロン酸ジ-*n*-オクチル、アセト酢酸メチルエステル、アセト酢酸エチルエステル、アセト酢酸*n*-プロピルエステル、アセト酢酸イソプロピルエステル、アセト酢酸*n*-ブチルエステル、アセト酢酸イソブチルエステル、アセト酢酸*n*-ヘキシルエステル、アセト酢酸*n*-オクチルエステル、アセト酢酸ベンジルエステル、アセト酢酸2-メトキシエチルエステル、アセトアセトキシエチルメタクリレート、*N*-メチルアセトアセトアミド、*N*-エチルアセトアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアセトアミド、*N*, *N*-ジエチルアセトアセトアミド、*N*-アセトアセチル-*N*-モルホリン、アセトアセトアニリド、*N*-アセトアセチル-2-クロロアニリン、*N*-アセトアセチル-2, 5-ジクロロアニリン、*N*-アセトアセチル-*p*-トルイジン、*N*-アセトアセチル-*o*-トルイジン、1, 3-シクロヘキサンジオン、ジメドンが挙げられる。

【0058】

式(3)の化合物を使用する場合、光重合開始剤組成物中の該カルボニル化合物の配合割合は特に限定されないが、好ましくは20~70質量%、より好ましくは30~60質量%である。カルボニル化合物の割合が少なすぎると、レジストの表面硬化性が低下し、多すぎると硬化物の架橋度が低下するので好ましくない。

【0059】

2-(4) その他の成分

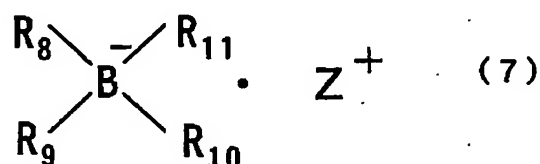
本発明の光重合開始剤組成物には、上述した成分の他に有機ホウ素塩化合物が含まれていてもよい。

【0060】

本発明で用いられる有機ホウ素塩化合物としては、通常の光重合開始剤組成物に用いられる一般的なものであればいずれも使用可能であるが、好ましくは下記式(7)で表される構造を有するものが挙げられる。

【0061】

【化12】



ここで、式(7)中、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、および R_{11} はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基または複素環基を示し、 Z^+ は任意のカチオンを表す。 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、および R_{11} が示す各基としては以下ものが例示される。

【0062】

アルキル基としては、具体的には炭素数1～12の置換あるいは無置換の直鎖あるいは分岐アルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、ドデシル基、シアノメチル基、4-クロロブチル基、2-エチルアミノエチル基、2-メトキシエチル基が挙げられる。

【0063】

アリール基としては、例えば置換あるいは無置換のフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、4-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-*n*-ブチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、ナフチル基、4-メチルナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、4-ニトロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-クロロフェ

ニル基、4-ジメチルアミノフェニル基を挙げることができる。

【0064】

アラルキル基としては、例えば置換あるいは無置換のベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、4-メトキシベンジル基を挙げることができる。

【0065】

アルケニル基としては、例えば置換あるいは無置換の、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、オクテニル基を挙げることができる。

【0066】

複素環基としては、例えば置換あるいは無置換の、ピリジル基、4-メチルピリジル基、キノリル基、インドリル基を挙げることができる。

【0067】

脂環基としては、例えば置換あるいは無置換の、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基などを挙げることができる。

式(7)におけるR₈は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基が好ましく、R₉~R₁₁はフェニル基、トリル基、4-t-ブチル基、ナフチル基、4-メチルナフチル基が好ましい。

【0068】

Z⁺は、好ましくはアンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン、オキソスルホニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、オキシニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンである。

【0069】

アンモニウムカチオンとは具体的には、たとえばテトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラn-プロピルアンモニウムカチオン、テトラn-ブチルアンモニウムカチオン、n-ブチルトリフェニルアンモニウムカチオン、テトラフェニルアンモニウムカチオン、ベンジルトリフェニルアンモニウムカチオンが挙げられる。

【0070】

スルホニウムカチオンとは具体的には、たとえばトリフェニルスルホニウムカチオン、トリ（４－トリル）スルホニウムカチオン、４－tert－ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオンが挙げられる。

【0071】

オキソスルホニウムカチオンとは具体的には、たとえばトリフェニルオキソスルホニウムカチオン、トリ（４－トリル）オキソスルホニウムカチオン、４－tert－ブチルフェニルジフェニルオキソスルホニウムカチオンが挙げられる。

【0072】

ピリジニウムカチオンとは具体的には、たとえばN－メチルピリジニウムカチオン、N－n－ブチルピリジニウムカチオンが挙げられる。

【0073】

ホスホニウムカチオンとは具体的には、たとえばテトラメチルホスホニウムカチオン、テトラn－ブチルホスホニウムカチオン、テトラn－オクチルホスホニウムカチオン、テトラフェニルホスホニウムカチオン、ベンジルトリフェニルホスホニウムカチオンが挙げられる。

【0074】

オキソニウムカチオンとは具体的には、たとえばトリフェニルオキソニウムカチオン、トリ（４－トリル）オキソニウムカチオン、４－tert－ブチルフェニルジフェニルオキソニウムカチオンが挙げられる。

【0075】

ヨードニウムカチオンとは具体的には、たとえばジフェニルヨードニウムカチオン、ジ（４－メチルフェニル）ヨードニウムカチオン、ジ（４－tert－ブチルフェニル）ヨードニウムカチオンが挙げられる。

【0076】

式（7）で表される有機ホウ素塩化合物の例としては、たとえばテトラメチルアンモニウムn－ブチルトリフェニルボレート、テトラエチルアンモニウムイソブチルトリフェニルボレート、テトラn－ブチルアンモニウムn－ブチルトリ（４－tert－ブチルフェニル）ボレート、テトラn－ブチルアンモニウムn－ブチルトリナフチルボレート、テトラn－ブチルアンモニウムメチルトリ（４－

メチルナフチル) ボレート、トリフェニルスルホニウム n -ブチルトリフェニルボレート、トリフェニルオキソスルホニウム n -ブチルトリフェニルボレート、トリフェニルオキソニウム n -ブチルトリフェニルボレート、 N -メチルピリジウム n -ブチルトリフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム n -ブチルトリフェニルボレート、ジフェニルヨードニウム n -ブチルトリフェニルボレートが挙げられる。

【0077】

式(7)で表される有機ホウ素塩化合物は、通常300nm以上の波長の光の吸収が殆ど無いため、単独で用いても通常の紫外線ランプの光源には感度を有しないが、増感剤と組み合わせることにより、非常に高い感度を得ることができる。

【0078】

有機ホウ素化合物を本発明のヘキサアリールビイミダゾール化合物と併用する場合、光重合組成物中のヘキサアリールビイミダゾール化合物と有機ホウ素塩化合物の和は、好ましくは総量で20~60質量%、より好ましくは30~50質量%である。これらヘキサアリールビイミダゾール系化合物および有機ホウ素塩化合物の配合割合が少なすぎると、ラジカル発生量が少なくなるため、光感度が悪くなったり硬化が不十分になるデメリットがあり、多すぎると増感剤や水素供与体の添加量が少なくなるため、かえって光感度が低下するデメリットがあるので好ましくない。

【0079】

3. 光重合性組成物

本発明の光重合性組成物は、(A) 上述した本発明の光重合開始剤組成物に加え、(B) エチレン性不飽和基を有する化合物を含有することを特徴とする。また、バインダー樹脂や着色顔料を含んでもよい。

3- (1) エチレン性不飽和基を有する化合物

本発明の光重合性組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物は、光を照射した時に光ラジカル重合開始剤から発生したラジカルにより重合・架橋する化合物であり、モノマー、ポリマーに区分できる。

【0080】

3-(1)-①モノマー

モノマーとしては好ましくは(メタ)アクリル酸エステルが使用される。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート；

ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェニル(メタ)アクリレート、ノニルフェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシ(メタ)アクリレート等の芳香族(メタ)アクリレート；

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、またはグリセロールジ(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート；

【0081】

2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリレート；

メタクリロキシエチルフォスフェート、ビス・メタクリロキシエチルフォスフェート、メタクリロオキシエチルフェニルアシッドホスフェート(フェニールP)等のリン原子を有するメタクリレート；

エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレンジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ビス・グリシジル (メタ) アクリレート等のジアクリレート；

【0082】

トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等のポリアクリレート；ビスフェノールSのエチレンオキシド4モル付加ジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド4モル付加ジアクリレート、脂肪酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド3モル付加トリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド6モル付加トリアクリレート等の変性ポリオールポリアクリレート；

【0083】

ビス (アクリロイルオキシエチル) モノヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、 ϵ -カプロラクトン付加トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート等のイソシアヌル酸骨格を有するポリアクリレート； α , ω -ジアクリロイル- (ビスエチレングリコール) -フタレート、 α , ω -テトラアクリロイル- (ビストリメチロールプロパン) -テトラヒドロフタレート等のポリエステルアクリレート；

グリシジル (メタ) アクリレート；アリル (メタ) アクリレート； ω -ヒドロキシヘキサノイルオキシエチル (メタ) アクリレート；ポリカプロラクトン (メタ) アクリレート；(メタ) アクリロイルオキシエチルフタレート；(メタ) アクリロイルオキシエチルサクシネート；2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピ

ルアクリレート；フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0084】

また、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルミアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニル化合物等もモノマーとして好適に用いることができる。

【0085】

これらのうち好ましいものとしては、光感度が高くなることから、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のポリアクリレートが挙げられる。

【0086】

3-（1）-②ポリマー

ポリマーとしては、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エチレン性不飽和基を有するアクリル共重合体等が挙げられるが、レジストやカラーフィルタ用途に使われる場合、アルカリ水溶液で現像を行うため、カルボキシル基を有することが好ましい。なお、ここで言う「ポリマー」には分子量の小さいいわゆる「プレポリマー」、「オリゴマー」も含める。

【0087】

＜カルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート（EA）＞

本発明におけるカルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレートとしては、特に限定されるものではないが、エポキシ化合物と不飽和基含有モノカルボン酸との反応物を酸無水物と反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレートが適している。

【0088】

エポキシ化合物としては、特に限定されるものではないが、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、または脂肪族エポキシ化合物などのエポキシ化合物が挙げられる。これらは単独または二種以上併用することもできる。

【0089】

不飽和基含有モノカルボン酸としては、例えば（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、（メタ）アクリル酸ダイマー、 β -フルフリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸等が挙げられる。また、水酸基含有アクリレートと飽和あるいは不飽和二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物、不飽和基含有モノグリシジルエーテルと飽和あるいは不飽和二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物も挙げられる。これら不飽和基含有モノカルボン酸は、単独または二種以上併用することもできる。

【0090】

酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の二塩基性酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物、5-（2，5-ジオキソテトラヒドロフリル）-3-メチル-3-シクロヘキセン-1，2-ジカルボン酸無水物、エンドビスクロ-〔2，2，1〕-ヘプト-5-エン-2，3-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体等が挙げられる。これらは単独または二種以上併用することもできる。

【0091】

このようにして得られるカルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート化合物の分子量は、特に制限されないが、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量が1000～40000好ましく、2000～5000がより好ましい。

【0092】

また、前記エポキシ（メタ）アクリレート化合物の酸価（固形分酸価を意味する。JIS K0070 に従い測定。以下同様）は10mg KOH/g以上であることが好ましく、45mg KOH/g～160mg KOH/gの範囲にある

ことがより好ましく、さらに $50 \text{ mg KOH/g} \sim 140 \text{ mg KOH/g}$ の範囲がアルカリ現像性（アルカリ溶解性）と硬化膜の耐アルカリ性のバランスが良く、とりわけ好ましい。酸価が 10 mg KOH/g より小さい場合にはアルカリ溶解性が悪くなり、逆に大きすぎると、レジスト用硬化性樹脂組成物の構成成分の組み合わせによっては硬化膜の耐アルカリ性等の特性を下げる要因となる場合がありうる。

【0093】

＜カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物（UA）＞

本発明におけるカルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物は、アクリル共重合体やエポキシ（メタ）アクリレートより柔軟なバインダー樹脂となるため、柔軟性、耐屈曲性が必要とされる用途に適する。

【0094】

カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物は、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の単位と、ポリオール由来の単位と、ポリイソシアナート由来の単位とを構成単位として含む化合物である。より詳しくは、両末端がヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の単位からなり、該両末端の間はウレタン結合により連結されたポリオール由来の単位とポリイソシアナート由来の単位とからなる繰り返し単位により構成され、この繰り返し単位中にカルボキシル基が存在する構造となっている。

【0095】

すなわち、前記カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物は、 $-(\text{ORbO}-\text{OCNHRcNHCO})_n-$ [式中、ORbOはポリオールの脱水素残基、Rcはポリイソシアナートの脱イソシアナート残基を表す。] で表される。

【0096】

カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物は、少なくとも、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート（a）と、ポリオール（b）と、ポリイソシアナート（c）とを反応させることにより製造できるが、ここで、ポリオールまたはポリイソシアナートの少なくともどちらか一方には、カルボキ

シル基を有する化合物を使用することが必要である。好ましくは、カルボキシル基を有するポリオールを使用する。このようにポリオールおよび／またはポリイソシアナートとして、カルボキシル基を有する化合物を使用することにより、R_bまたはR_c中にカルボキシル基が存在するウレタン（メタ）アクリレート化合物を製造することができる。なお、上記式中、nとしては1～200程度が好ましく、2～30がより好ましい。nがこのような範囲であると、硬化膜の可撓性がより優れる。

【0097】

また、ポリオールおよびポリイソシアナートの少なくとも一方が2種類以上用いられている場合には、繰り返し単位は複数の種類を表すが、その複数の単位の規則性は完全ランダム、ブロック、局在等、目的に応じて適宜選ぶことができる。

【0098】

ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート（a）としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、前記各（メタ）アクリレートのカプロラク톤または酸化アルキレン付加物、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート-アクリル酸付加物、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン-アルキレンオキサイド付加物-ジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0099】

これらのヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート（a）は1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらのうちでは、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましい。2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを使用すると、カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物

(U A) の合成がより容易である。

【0100】

本発明で用いられるポリオール (b) としては、ポリマーポリオールおよび／またはジヒドロキシル化合物を使用することができる。ポリマーポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル系ジオール、多価アルコールと多塩基酸のエステルから得られるポリエステル系ポリオール、ヘキサメチレンカーボネート、ペンタメチレンカーボネート等に由来の単位を構成単位として含むポリカーボネート系ジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリブチロラクトンジオール等のポリラクトン系ジオールが挙げられる。

【0101】

また、カルボキシル基を有するポリマーポリオールを使用する場合は、例えば、上記ポリマーポリオール合成時に (無水) トリメリット酸等の 3 価以上の多塩基酸を共存させ、カルボキシル基が残存するように合成した化合物などを使用することができる。

【0102】

ポリマーポリオールは、これらの 1 種または 2 種以上を組み合わせて用いることができる。また、これらのポリマーポリオールとしては、数平均分子量が 200 ~ 2000 であるものを使用すると、硬化膜の可撓性がより優れる。

【0103】

ジヒドロキシル化合物としては、2 つのアルコール性ヒドロキシル基を有する分岐または直鎖状の化合物を使用できるが、特にカルボキシル基を有するジヒドロキシ脂肪族カルボン酸を使用することが好ましい。このようなジヒドロキシル化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が挙げられる。カルボキシル基を有するジヒドロキシ脂肪族カルボン酸を使用することによって、ウレタン (メタ) アクリレート化合物中に容易にカルボキシル基を存在させることができる。

【0104】

ジヒドロキシル化合物は、1 種または 2 種以上を組み合わせて用いることがで

き、ポリマーポリオールとともに使用してもよい。

【0105】

また、カルボキシル基を有するポリマーポリオールを併用する場合や、後述するポリイソシアナートとしてカルボキシル基を有するものを使用する場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどのカルボキシル基を持たないジヒドロキシル化合物を使用してもよい。

【0106】

本発明で用いられるポリイソシアナートとしては、具体的に2, 4-トルエンジイソシアナート、2, 6-トルエンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジフェニルメチレンジイソシアナート、(o, m, またはp)-キシレンジイソシアナート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキサン-1, 3-ジメチレンジイソシアナート、シクロヘキサン-1, 4-ジメチレンジイソシアナートおよび1, 5-ナフタレンジイソシアナート等のジイソシアナートが挙げられる。これらのポリイソシアナートは1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。また、カルボキシル基を有するポリイソシアナートを使用することもできる。

【0107】

本発明で用いられるカルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレートの分子量は特に限定されないが、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量が1000~40000が好ましく、8000~30000がより好ましい。また、前記カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(UA)の酸価は、5~150mg KOH/gが好ましく、さらに好ましくは30~120mg KOH/gである。

【0108】

カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(UA)の重量

平均分子量が1000未満では硬化膜の伸度と強度を損なうことがあり、4000を超えると硬くなり可撓性を低下させるおそれがある。また、酸価が5mg KOH/g未満ではレジスト用硬化性樹脂組成物のアルカリ溶解性（現像性）が悪くなる場合があり、150mg KOH/gを超えると硬化膜の耐アルカリ性等を悪くする場合がある。

【0109】

＜カルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル共重合体（AP-A）＞

カルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル共重合体は、a) カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体、b) 前記a) 以外のエチレン性不飽和単量体を共重合し、さらに上記モノマーを共重合して得られたアクリル共重合体（AP-B）の側鎖の一部のカルボキシル基に対し、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等の1分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物のエポキシ基を反応させたり、アクリル共重合体の一部もしくは全部の水酸基に対し、2-メタクリロイロキシエチルイソシアネートのような1分子中にイソシアネート基とエチレン性不飽和基を有する化合物のイソシアネート基を反応させることによって側鎖にエチレン性不飽和基を付与することができる。

【0110】

カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体a) は、アクリル系共重合体にアルカリ現像性を付与する目的で使用される。カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の具体例としては（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、（メタ）アクリル酸ダイマー、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等が例示される。

【0111】

前記a) 以外のエチレン性不飽和単量体b) は、皮膜（レジスト、カラーフィルタ）の強度、顔料分散性をコントロールする目的で使用される。その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、（o, m, p-）ヒドロキシスチレン

、酢酸ビニル等のビニル化合物、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-（メタ）アクリロイルモルホリン等のアミド基を有する化合物が挙げられる。

【0112】

a) と b) の共重合比率は、好ましくは質量比で 5 : 95 ~ 40 : 60、より好ましくは 10 : 90 ~ 35 : 65 である。a) の共重合比率が 5 未満になるとアルカリ現像性が低下し、パターンを形成することが困難となる。また a) の共重合比率が 40 を越えると光硬化部のアルカリ現像も進みやすくなり、線幅を一定に保つのが難しくなる。

【0113】

カルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体の好ましい分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量で 1, 000 ~ 500, 000 の範囲がこのましく、3, 000 ~ 200, 000 がより好ましい。1, 000 未満では皮膜強度が著しく低下する。一方 500, 000 を越えるとアルカリ溶解性（現像性）が著し

く低下する

上記エチレン性不飽和基を有するモノマー、ポリマーは2種以上混合して使用しても良い。

【0114】

3-(2) バインダー樹脂

本発明の光重合性組成物には、エチレン性不飽和基を有しないバインダー樹脂を配合することができる。そのようなバインダー樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、レジスト用途に用いる場合には、カルボキシル基を有するアクリル共重合体が特に好ましい。そのようなアクリル共重合体としては、カルボキシル基を有するアクリル共重合体 (A P-B) が挙げられ、好ましい A P-B としては、前記 A P-A の側鎖にエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させる前のものが挙げられる。

【0115】

3-(3) 着色顔料

本発明の光重合性組成物がカラーフィルタ用途で 사용되는場合、着色顔料が含まれる。カラーフィルタの色相としては、加色混合系のレッド、グリーン、ブルーと減色混合系のシアン、マゼンダ、イエロー、およびブラックマトリックス部に用いるブラックが主に用いられており、色剤としては染料および顔料があるが、耐熱性、耐光性等の面から、顔料を用いるのが好ましい。また、適性なスペクトルを得るために2種以上の顔料を組み合わせる用いることが行われており、例えばブルーはシアン顔料とバイオレット顔料、グリーンはグリーン顔料とイエロー顔料、レッドはレッド顔料とイエローまたはオレンジ顔料を組み合わせる適正なスペクトルを得ている。

【0116】

本発明に用いられる着色顔料としては、下記のもものが挙げられる。いずれもカラーインデックスナンバーにて示す。C. I. Pigment Yellow 1、2、13、14、17、20、24、55、83、86、93、109、110、117、125、137、139、147、148、153、154、166、168、C. I. Pigment Orange 36、43、51、55、5

9、61、C. I. Pigment Red 9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C. I. Pigment Violet 19、23、29、30、37、40、50、C. I. Pigment Blue 15、15:1、15:4、15:6、22、60、64、C. I. Pigment Green 7、36、C. I. Pigment Brown 23、25、26等が例示できる。

【0117】

また、黒色顔料としてはカーボンプラック、チタンブラック等が挙げられ、カーボンプラックの具体例としては、デグサ社製 Special Black 4、Special Black 100、Special Black 250、Special Black 350、Special Black 550、コロンビヤンカーボン社製 Raven 1040、Raven 1060、Raven 1080、Raven 1255、三菱化学社製 MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、MA230等が挙げられる。

【0118】

3-(4) その他の成分

本発明の光重合性組成物には、塗布適性を付与するために溶剤を用いて粘度調整を行うのが好ましい。溶剤としては、たとえばメタノール、エタノール、トルエン、シクロヘキサン、イソホロン、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、キシレン、エチルベンゼン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテルアセテート、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン等が挙げられ、単独もしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0119】

3-(5) 光重合性組成物の製造

本発明の光重合性組成物の製造は、顔料を含む場合3本ロールミル、2本ロー

ルミル、サンドミル、アトライター、ボールミル、ニーダー、ペイントシェーカー等の各種分散手段を用いて上記各成分を配合することにより行うことができる。分散時に重合反応等によりゲル化が起こるのを防ぐ目的で、重合禁止剤を添加してもよく、また、モノマーや光開始剤は顔料分散後に配合してもよい。また、顔料の分散を良好にするために適宜分散助剤を添加できる。分散助剤は顔料の分散をたすけ、かつ分散後の再凝集を防止する効果がある。

【0120】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0121】

《合成》

[ビイミダゾール化合物の合成]

<合成例1> 2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-メチルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾールの(以下MHAB Iと略記)合成

4, 4'-ジメチルベンジル(東京化成(株)) 27.50 g (115 mmol)、o-クロルベンズアルデヒド(東京化成(株)) 16.25 g (116 mmol)、酢酸アンモニウム(純正化学(株)) 69.45 g (901 mmol)、酢酸(純正化学(株)) 450 gを1 L容のナスフラスコに入れ、攪拌しながら117℃で5時間反応した。前記反応液を放冷した後、攪拌している脱イオン水2 Lにゆっくり投入したところ、2-クロロフェニル-4, 5-ビス(4-メチルフェニル)イミダゾールが析出した。その後、2-クロロフェニル-4, 5-ビス(4-メチルフェニル)イミダゾールを濾過水洗後、塩化メチレン(純正化学(株)) 500 gに溶解し、2 L容の4つ口フラスコに仕込み、5~10℃になるよう冷却した。これにフェリシアン化カリウム(純正化学(株)) 117.6 g (357 mmol)、水酸化ナトリウム(純正化学(株)) 44.7 g、脱イオン水 600 gの混合液を1時間かけて攪拌しながら加え、さらに室温下で18時間反応を行った。前記反応液は脱イオン水で3回洗浄した後、無水硫

酸マグネシウム（純正化学（株））約 5 0 g で脱水処理した後、塩化メチレンを減圧下で留去した結果、MHABI の結晶が生じた。MHABI はエタノール（純正化学（株））より再結晶し、濾過、乾燥した結果淡黄色結晶として 3 6 . 5 g （収率 8 8 . 7 % ）を得ることができた。

得られた MHABI の化学式は $C_{46}H_{36}N_4C_{12}$ 、分子量は 7 1 5 . 7 0 である。

【 0 1 2 2 】

< 構造分析 >

(1) 1H -NMR

MHABI の 1H -NMR のチャートを図 1 に示した。 1H -NMR は、日本電子（株）製 JNM-AL 4 0 0 を使用し、重クロロホルム中にて測定を行った。

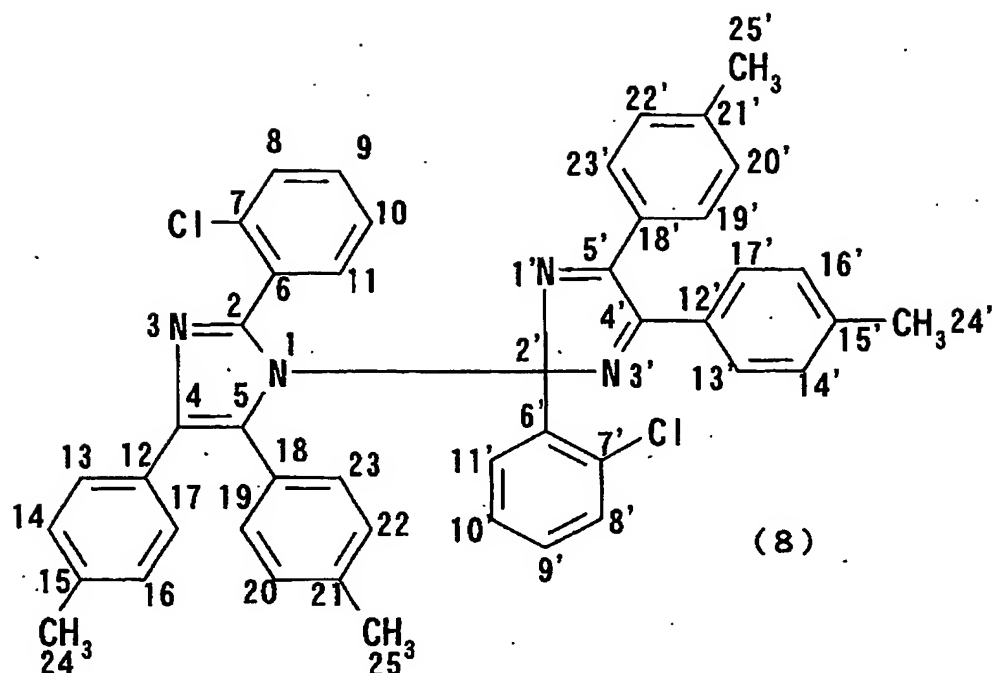
【 0 1 2 3 】

(2) ^{13}C -NMR

MHABI の ^{13}C -NMR のチャートを図 2、図 3 に示した。 ^{13}C -NMR は Bruker 製 AMX 4 0 0 を使用し、重クロロホルム中にて測定を行った。また特徴的なケミカルシフトの帰属も行った。

【 0 1 2 4 】

【化13】



6 ppm: 24、25、24'、25' のメチル基の炭素原子

110.7 ppm: 2' の炭素原子

【0125】

(3) 質量分析

MHABIの質量分析を日本電子(株)製 JMS-SX102Aを用いて測定を行った。チャートは図4に示した。MHABIの分子量が715.69に対し、分子イオンピークは、714に検出された。この値は各原子の同位元素を含まない場合のMHABIの分子量と一致した。

【0126】

(4) 融点

融点はBUCHI社製融点測定機 型式510を用いて測定を行った。MHABIの融点は211℃であった。

【0127】

[バインダー樹脂の合成]

<合成例2>

カルボキシル基を有するアクリル共重合体 (AP-B)

AP-1: カルボキシル基を有するアクリル共重合体の25質量%溶液 (溶媒: プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 以下PGMEAと略記 東京化成 (株) 製)

滴下漏斗、温度計、冷却管、攪拌機、窒素導入管を装着した4つ口フラスコに、メタクリル酸 (以下MAAと略記 共栄社化学 (株) 製) 11.25質量部、メタクリル酸メチル (以下MMAと略記 共栄社化学 (株) 製) 15.00質量部、メタクリル酸 n-ブチル (以下BMAと略記) 41.25質量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (以下HEMAと略記 共栄社化学 (株) 製) 7.50質量部、PGMEA 210.0質量部を仕込み、1時間、四つ口フラスコ内を窒素置換した。さらに90℃まで加温した後、MAA 11.25質量部、MMA 15.00質量部、BMA 41.25質量部、HEMA 7.50質量部 (0.0776mol)、PGMEA 210.0質量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBNと略記 和光純薬 (株) 製) 3.20質量部の混合液を1時間かけて滴下した。3時間重合した後、100℃まで加熱し、AIBN 1.0質量部とPGMEA 30.0質量部の混合液を加え、さらに1.5時間重合することにより、カルボキシル基を有するアクリル共重合体 (AP-1) を得た。AP-1の重量平均分子量 (GPCにより測定、ポリスチレン換算) は26,000であった。

【0128】

[エチレン性不飽和基を有する化合物の合成]

<合成例3>

カルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル共重合体 (AP-A)

AP-2: カルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル共重合体の26質量%溶液 (溶媒: PGMEA)

温度計、冷却管、攪拌機、空気導入管を装着した4つ口フラスコに前記カルボキシル基を有するアクリル共重合体AP-1 600質量部、2-メタクリロキシエチルイソシアネート (昭和電工 (株) 製 カレンズMOI) 8.8g、ジブチルチンジラウレート0.36g (東京化成 (株) 製) を加え、空気をバブ

リングしながら 60℃で3時間反応させた後放冷し、AP-2を得た。

【0129】

<合成例4>

カルボキシル基を有するエポキシアクリレートの合成 (EA)

EA-1: カルボキシル基を有するエポキシアクリレートの60質量%溶液 (溶媒: ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート)

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポトート YDCN-704; 東都化成 (株) 社製、エポキシ当量 210、軟化点 90℃) 210 質量部、アクリル酸 72 質量部 (東京化成 (株) 製)、ハイドロキノン (東京化成 (株) 製) 0.28 質量部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (東京化成 (株) 製) 232.6 質量部を仕込み、95℃に加熱し、上記混合物が均一に溶解したことを確認後、トリフェニルホスフィン (東京化成 (株) 製) 1.4 質量部を仕込み、100℃に加熱し、約30時間反応させ、酸価 0.5 mg KOH/g の反応物を得た。これに、テトラヒドロ無水フタル酸 66.9 部質量部を仕込み、90℃に加熱し約6時間反応させ IR (赤外吸収スペクトル) にて酸無水物の吸収の消失を確認し、固形分酸価 70 mg KOH/g、固形分濃度 60.0% のカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂 EA-1 を得た。

【0130】

《光重合性組成物の評価》

[試薬類]

<エチレン性不飽和基を有する化合物 (モノマー)>

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート: 東亜合成 (株) 製

<光重合開始剤>

1) EMK (4, 4'-ビス (N, N-ジエチルアミノ) ベンゾフェノン: 保土谷化学 (株) 製

2) HABI (2, 2'-ビス (2-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール: 保土谷化学 (株) 製

3) MN3M (テトラ-n-ブチルアンモニウム メチルトリス (4-メチルナフチル) ボレート) : 特開平 11-222489 号公報に示された方法にて合

成した。

4) TPMP (トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート)) : 淀化学 (株) 製

5) ジメドン : 東京化成 (株) 製

<顔料>

1) カーボンブラック : デグサ社製 Special Black 4

<その他>

1) PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) : 東京化成 (株) 製

2) シクロヘキサノン : 和光純薬 (株) 製

3) フローレンDOPA-33 : 分散剤 アミノ基含有アクリル共重合体 固形分濃度30質量% 主溶剤はシクロヘキサノン 共栄社化学 (株) 製

【0131】

[光重合性組成物の調製]

<実施例1>

アクリル共重合体「AP-1」196.0質量部 (固形分49.0質量部 溶剤分14.7質量部)、「Special Black 4」65.0質量部、「フローレン DOPA-33」 (分散剤 : 共栄社化学 (株) 製) 21.7質量部 (固形分6.5質量部 溶剤分15.2質量部、シクロヘキサノン 200.0質量部)を混合し、ペイントコンディショナー (浅田鉄工 (株) 製) を用いて3時間分散を行った。

【0132】

この分散液に、エチレン性不飽和基を有する化合物であるEA-1 35.0質量部 (固形分21.0質量部 溶剤分14.0質量部)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート38.5質量部、光重合開始剤である4,4'-ビス (N,N-ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (以下、「EMK」と略記) 5.0質量部、MHABI 15.0質量部、TPMP 15.0質量部、シクロヘキサノン600.0質量部を混合溶解した。さらにこの組成物を孔径0.8 μm のフィルター (桐山濾紙・GFP用) で濾過することにより、本発明の光重合性組成

物とした。得られた光重合性組成物について、以下に示す方法で各種物性等を評価した。結果は表1に示した。

【0133】

<実施例1, 比較例1, 2>

実施例2、比較例1、2についても表1に示した配合とした以外は実施例1と同様の方法を調製した。得られた光重合性組成物について、実施例1と同じ各種物性等を評価した。結果は表1に示した。

【0134】

[評価方法]

(1) 残膜感度

得られた光重合性組成物をガラス基板（大きさ100×100mm）に乾燥膜厚が約1.5μmになるようにスピコートし、室温で30分間乾燥後、10分間室温下真空乾燥した。乾燥後の皮膜の膜厚を膜厚計（株式会社東京精密製、SURFCOM130A）で正確に測定した後、超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置（ウシオ電機株式会社製、商品名「マルチライト ML-251A/B」）を用い、石英製フォトマスクを介して露光量を変えて光重合性組成物に光を照射して光硬化した。露光量は紫外線積算光量計（ウシオ電機（株）製、商品名「UIT-150」、受光部「UVD-S365」）を用いて測定した。また、用いた石英製フォトマスクにはライン/スペースが5、10、30、50、70、100μmのパターンが形成されたものである。フォトマスクと皮膜間のギャップは100μmに設定した。露光された皮膜は0.1%炭酸ナトリウム水溶液（25℃）で、所定の時間アルカリ現像した。現像時間は露光前の皮膜がアルカリ現像により、皮膜が完全に溶解する時間：tDの1.5倍に設定した。なお、tDはアルカリ現像時間を変化させて皮膜の溶解の程度を観察する実験を繰り返し行い、皮膜が完全に溶解するまでの時間をtDとして決定した。アルカリ現像後、水洗、エアスプレーによりガラス基板を乾燥し、残った皮膜（レジスト）の膜厚を測定し、残膜率を計算した。残膜率は以下の式より算出した。

$$\text{残膜率 (\%)} = 100 \times (\text{アルカリ現像後膜厚}) / (\text{アルカリ現像前膜厚})$$

露光量を変えて同様の光硬化操作を実施し、露光量と残膜率の関係をプロットしたグラフを作成し、残膜率が飽和に達する露光量 (mJ/cm^2) を求め、これを残膜感度とした。この値が小さいほど感度が高いことを示す。

【0135】

(2) ポストベーク時の昇華物

得られた光重合性組成物をガラス基板 (大きさ $100 \times 100 \times 1 \text{ mm}$) に乾燥膜厚が約 $1.5 \mu\text{m}$ になるようにスピコートし、室温で30分間乾燥後、10分間室温下真空乾燥した。さらに前記露光装置を用い、 $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の光を照射して光硬化した。得られた基板をシャーレに入れ、そのシャーレをホットプレート上に置き、加熱できるようにした。シャーレの上にはステンレス基板 (大きさ $200 \times 200 \times 1 \text{ mm}$) を置き、さらにその上に水を入れたシャーレを置いてステンレス基板を冷却できるようにした。ホットプレートで 230°C 30分間ガラス基板を加熱した後、ステンレス基板上に付着した硬化膜由来の昇華物を光学顕微鏡 (キーエンス (株) 製、VH-Z250) にて観察し、結晶化物の有無を目視で判断した。結果は図5 (実施例1)、図6 (比較例1) に示した。HABIを使用した場合、結晶 (図6の鳥の足跡状のもの) が生成していることが示されたが、MHABIを用いた場合には、結晶は見られなかった。

【0136】

【表 1】

光重合性組成物の組成、及びその評価結果

●光重合性組成物	(組成表中の値は質量部)	実施例1		実施例2		比較例1		比較例2	
		AP-1 * 1 (固形分 25.0質量%)		196.0	140.0	196.0	140.0	196.0	140.0
ハインダー樹脂									
エチレン性不飽和基を有する化合物									
ポリマー									
モノマー									
分散剤	AP-2 * 2 (固形分 26.0質量%)				130.0				130.0
着色材	EA-1 * 3 (固形分 60.0質量%)			35.0				35.0	
光重合開始剤	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート			38.5	38.5			38.5	38.5
増感剤	フロレーン DOPA-33 * 4 (固形分 30.0質量%)			21.7	21.7			21.7	21.7
光ラジカル発生剤	カーボンブラック * 5			65.0	65.0			65.0	65.0
水素供与体	EMK * 6			5.0	5.0			5.0	5.0
有機溶剤	MHABI * 7			15.0	10.0			15.0	10.0
	HABI * 8								
	MN3M * 9				5.0				5.0
	TPMP * 10			15.0				15.0	
	ジメトン				15.0				15.0
	シクロヘキサノン			800.0	760.0			800.0	760.0
●評価結果									
残膜感度 (mJ/cm ²)				20	20			40	40
結晶の有無				無	無			有	有

* 1: メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 n-ブチル/メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル=15/20/55/10 (質量比) 共重合体 Mw=26,000 固形分濃度25質量% 溶剤PGMEA
 * 2: AP-1にイソシアネートエチルメタクリレートを加したアクリル共重合体 固形分濃度26質量% 溶剤PGMEA
 * 3: カルボキシ基を有するクレゾール/ポラック型エポキシアクリレート 固形分濃度60質量% 酸価70mgKOH/g
 * 4: フロレーンDOPA-33: 分散剤 アミノ基含有アクリル共重合体 固形分濃度30質量% 主溶剤はシクロヘキサノン
 * 5: Special Black 4
 * 6: 4, 4'-ビス(N, N-ジエチルアミノ)ベンゾフェノン
 * 7: 2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-メチルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール
 * 8: 2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール
 * 9: テトラ-n-ブチルアンモニウム メチルトリス(4-メチルナフチル)ボレート
 * 10: トリメチロールプロパントリリス(3-メルカプトプロピオネート)

【0137】

【発明の効果】

本発明の新規ヘキサアリアルビイミダゾール化合物は、その熱分解物が低昇華性であり、これを感光性組成物中の光重合開始剤組成物の成分として用いると、カラーフィルタ等のレジスト製造工程におけるポストベーク時においても昇華物の発生がない。よって、従来の光重合開始剤を含む感光性組成物を用いた場合にしばしば起こるような、発生した昇華物が排気ダクト等に付着し、さらにレジスト上に降りかかるなどのトラブルを、防止することができる。

【0138】

このようなヘキサアリアルビイミダゾール化合物を用いた本発明の光重合開始剤組成物は、ソルダレジスト、エッチングレジスト、フォトレジスト等各種レジストとして使用される光重合性組成物、特にカラー液晶表示素子、カメラ等を使用されるカラーフィルタの製造で用いられるカラーフィルタレジストとして好適に使用される光重合性組成物に、特に有効である。

【0139】**【図面の簡単な説明】****【図1】**

MHABIの ^1H -NMRスペクトル

【図2】

MHABIの ^{13}C -NMRスペクトル

【図3】

MHABIの ^{13}C -NMRスペクトル (拡大)

【図4】

MHABIのマスマスペクトル

【図5】

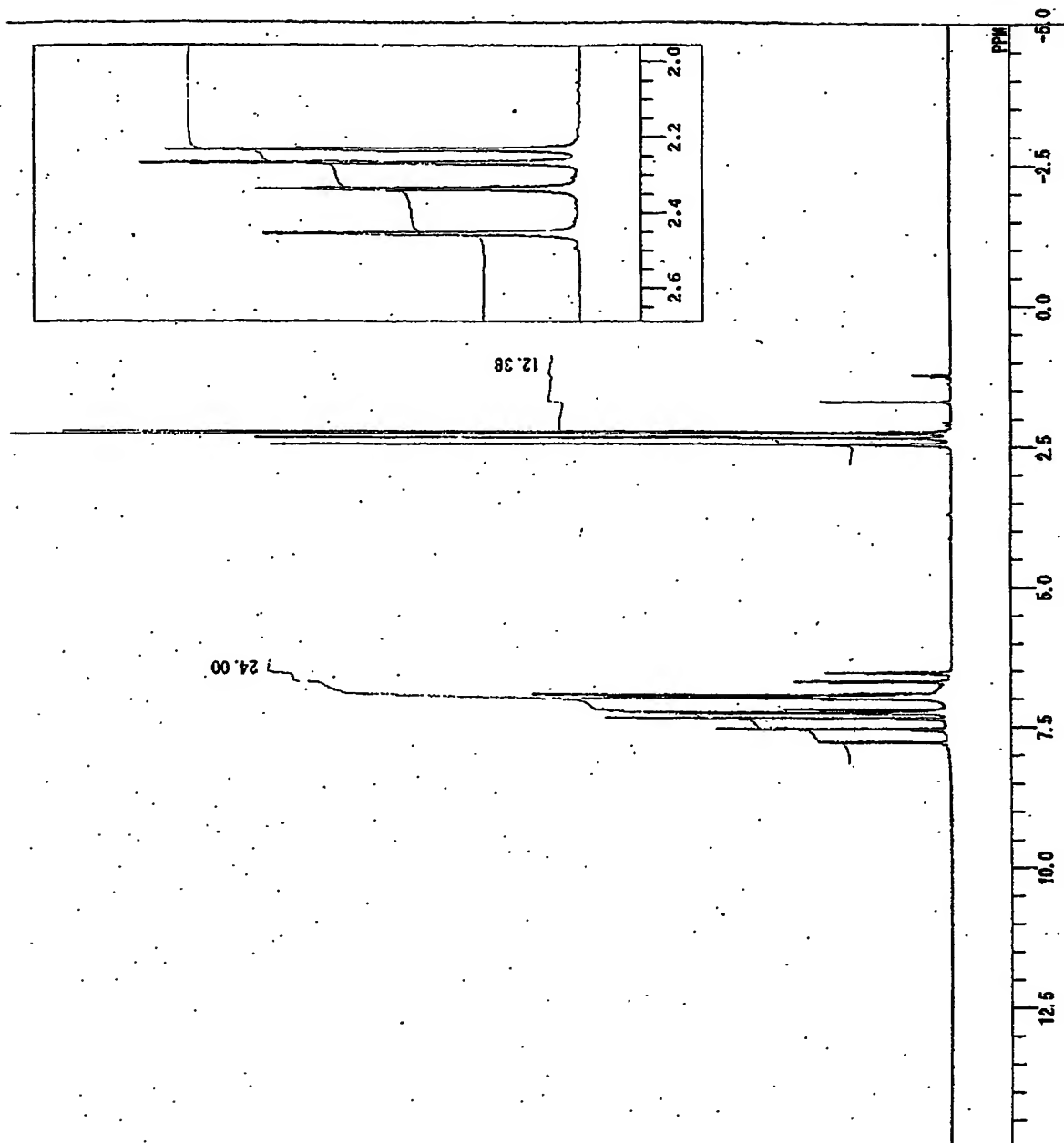
実施例1の加熱後のステンレス板写真

【図6】

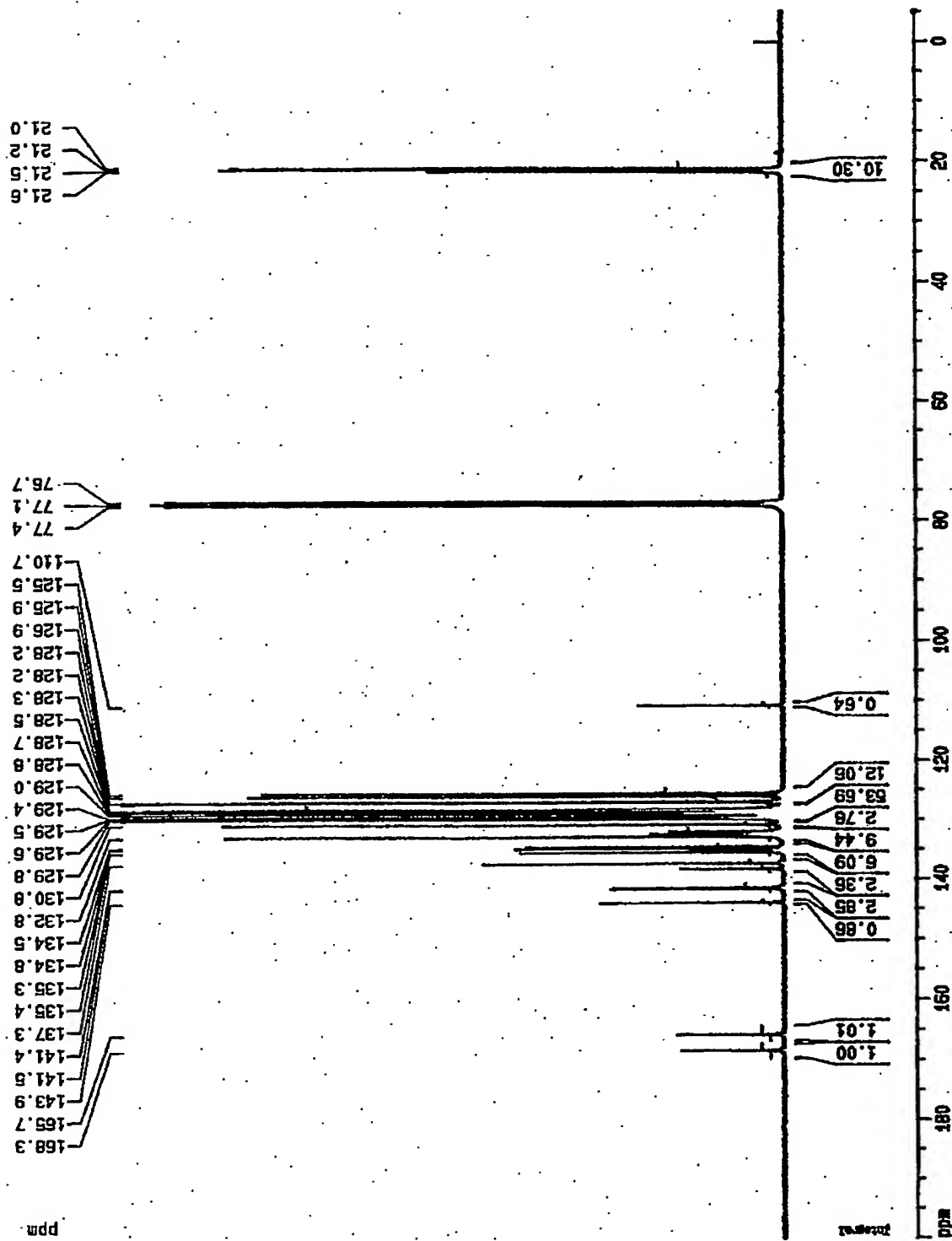
比較例1の加熱後のステンレス板写真

【書類名】 図面

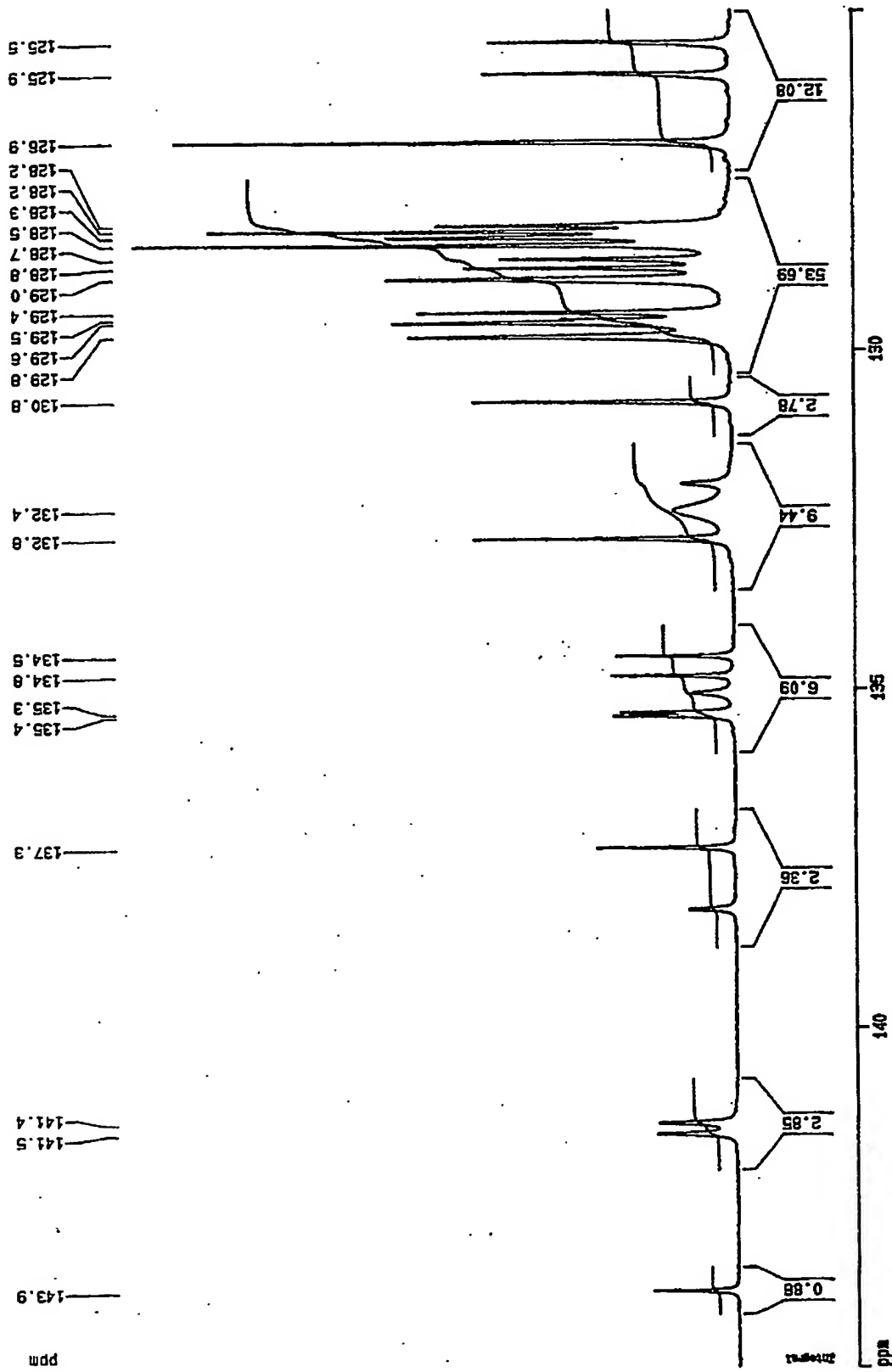
【図 1】



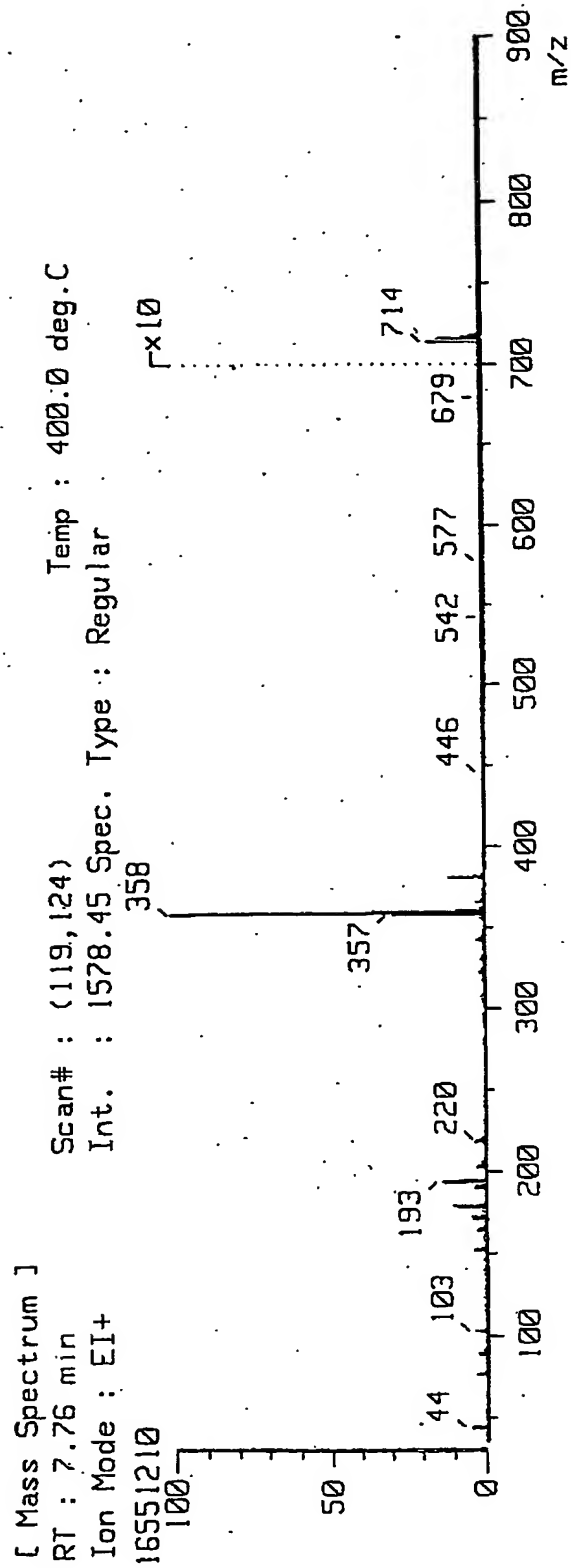
【図 2】



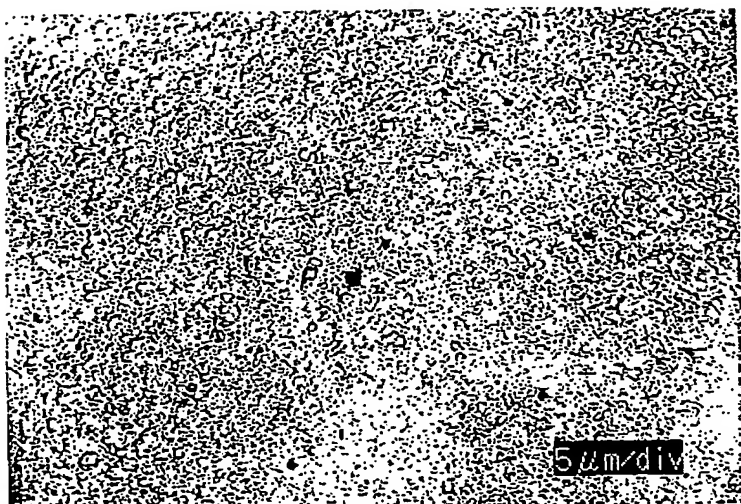
【図 3】



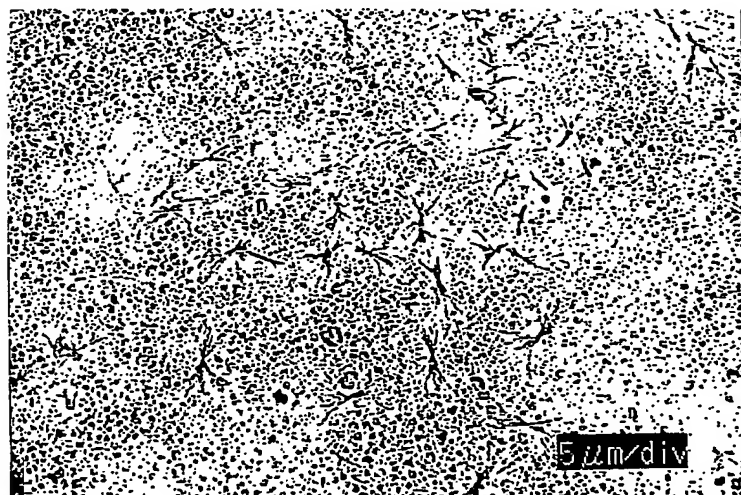
【図 4】



【図 5】



【図 6】



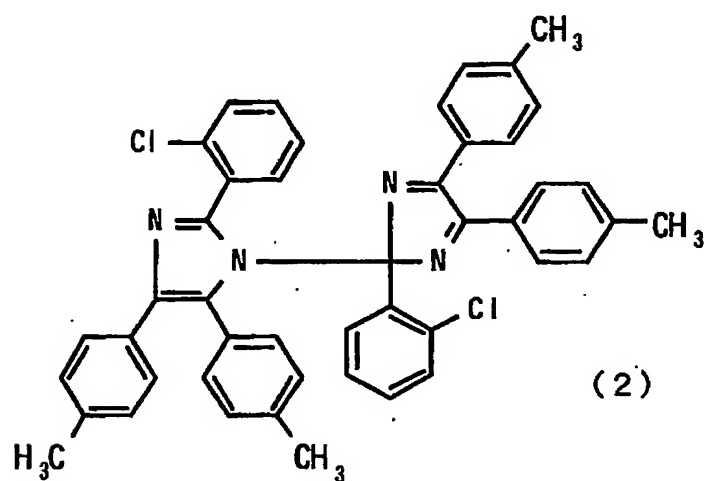
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度で低昇華性の光ラジカル発生剤、およびそれを用いた光重合開始剤組成物、並びにベイクング工程においても昇華物が発生しにくく、排気ダクトの汚染の少ない光重合性組成物を提供すること。

【解決手段】 アルキル基などの置換基を有するアリール基を含むヘキサアリールビイミダゾール化合物および当該化合物を含む光重合性組成物。

【化1】



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 0 0 4 4 6
受付番号	5 0 2 0 1 5 4 8 3 7 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年10月15日

次頁無

特願 2002-300446

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社